

ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.05}\text{Bi}_{0.05}\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ ($y=0.0-1.0$)

Кружков Д.А., Каймиева О.С.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Перовскитоподобные материалы на основе LaMnO_3 в настоящее время являются одними из перспективных катодных материалов для создания твердооксидных топливных элементов. Вводя в LaMnO_3 различные допанты, можно повысить каталитическую активность, добиться увеличения электропроводности и совместимости с материалом электролита.

Целью данной работы является синтез, исследование структуры, химической совместимости твердого раствора $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.05}\text{Bi}_{0.05}\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ с электролитами ($\text{La}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{W}_{0.1}\text{O}_4$, $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.8}\text{Er}_{0.2}\text{O}_{6.8}$) и электропроводности композитных материалов на их основе.

Образцы $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.05}\text{Bi}_{0.05}\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ ($y=0.0-1.0$) получены твердофазным методом. Синтез проводили поэтапно в интервале температур 600-1200 °С. Аттестация полученных порошкообразных образцов проведена с помощью РФА (дифрактометр Bruker D8 Advance). Область гомогенности твердого раствора ограничена значением $y=0.5$, структура орторомбическая LaMnO_3 (пр. гр. *Pbnm*). При повышении концентрации Ni^{2+} образуется дополнительная фаза на основе La_2NiO_4 с тетрагональной структурой (пр. гр. *P42/nct*). Рассчитаны параметры и объем элементарной ячейки и построены их концентрационные зависимости. При увеличении содержания Ni^{2+} происходит сжатие элементарной ячейки, что согласуется со значениями радиусов замещаемых ионов ($r(\text{Mn}^{3+})=0.645 \text{ \AA}$ (HS), $r(\text{Mn}^{3+})=0.58 \text{ \AA}$ (LS), $r(\text{Mn}^{4+})=0.53 \text{ \AA}$, $r(\text{Ni}^{3+})=0.60 \text{ \AA}$ (HS), $r(\text{Ni}^{3+})=0.56 \text{ \AA}$ (LS), $r(\text{Ni}^{2+})=0.69 \text{ \AA}$). Методом атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной спектроскопии (спектрометры SOLAAR M6 и ICAP 6500) показано, что элементный состав исследуемых соединений соответствует заявленным формульным значениям в пределах погрешности измерения. Методом лазерной дифракции (лазерный анализатор дисперсности SALD-7101 Shimadzu) установлено, что размер частиц порошков составляет 0.5-20 мкм.

Пористость спеченных в брикеты порошков при 1200 °С определенная методом гидростатического взвешивания, равна 15-34 %. С помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM 6390LA и энергодисперсионного анализатора JEOL JED 2300 подтверждено формирование пористой керамики с зернами различных форм и размеров;

гомогенным составом. С помощью термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии (термический анализатор NETZSCH STA 409 Luxx) в интервале температур 30-900 °С показано, что образцы термически стабильны, фазовых переходов не выявлено.

Для образца состава $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.05}\text{Bi}_{0.05}\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3\pm\delta}$ изучена совместимость с электролитами $\text{La}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{W}_{0.1}\text{O}_4$ (тип I) и $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.8}\text{Er}_{0.2}\text{O}_{6.8}$ (тип II) при соотношении 1:1 путем последовательных отжигов смесей в течение 24 ч при 300-800 °С с шагом 100 °С. Для смеси типа I химическое взаимодействие начинается при 600 °С, для смеси типа II - при 700 °С. Методом импедансной спектроскопии установлена электропроводность композитов, равная: для типа I ($\sigma_{300}=1.88\cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$), для типа II ($\sigma_{300}=4.71\cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-33-00390.

СЛОЖНЫЕ ОКСИДЫ $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Nb}_{1-y}\text{W}_y\text{O}_4$: СИНТЕЗ И АТТЕСТАЦИЯ

Левина А.А., Богдан Н.О., Буянова Е.С.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В литературе последних лет широко рассматриваются сложные оксиды, кристаллизующиеся в низшей симметрии, считающиеся перспективными ионными проводниками благодаря наличию высокой протонной и кислородной проводимости. Одни из представителей этих соединений – ортониобаты редкоземельных элементов (РЗЭ), характеризующиеся как перспективные материалы для использования в качестве электролитов мембран электрохимических сенсоров, газоразрядных мембран и конверторов, компонентов топливных элементов, и т.д.

В связи с этим нами был получен ряд соединений на основе ниобата лантана LaNbO_4 , допированных либо Bi, либо W. Все составы синтезировали по стандартной керамической технологии. Состав конечных продуктов контролировали методом РФА.

Для серии $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{NbO}_4$ во всей исследованной области концентраций образуются твердые растворы на основе либо ниобата лантана LaNbO_4 , либо ниобата висмута BiNbO_4 , что обусловлено близостью ионных радиусов замещающих друг друга ионов. Область существования моноклинной модификации $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{NbO}_4$ ограничена составом с $x=0.3$ (пр. гр. $I2/b$), триклинная (на основе ниобата висмута) находится в